



(19)

(11) Publication number: 11060893 A

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 09224974

(51) Intl. Cl.: C08L 59/00 C08K 5/13 C08K 5/524

(22) Application date: 21.08.97

(30) Priority: (43) Date of application publication: 05.03.99 (84) Designated contracting states:	(71) Applicant: POLYPLASTICS CO (72) Inventor: SUGIYAMA KUNIYUKI (74) Representative:
---	---

## (54) POLYOXYMETHYLENE COMPOSITION

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the heat stability of polyoxymethylene and solve the problems with mold staining and discoloration in a molten state during staining in a molding machine by compounding polyoxymethylene with a sterically hindered phenolic antioxidant and an alkali metal salt and/or an alkaline earth metal salt of an ester of phosphorous acid and a monofatty acid ester of a polyhydric alcohol.

SOLUTION: Polyoxymethylene is compounded, based thereon, with 0.01-3 wt.% sterically hindered phenolic antioxidant and 0.01-1 wt.% alkali metal salt and/or alkaline earth metal salt of an ester of phosphorous acid and a monofatty acid ester of a polyhydric alcohol. Glycerin and sorbitan are each suitable as the polyhydric alcohol. Lauric, stearic, and ricinolic acids are each suitable as the fatty acid. Magnesium, calcium, and barium are each suitable as the alkali metal and/or the alkaline earth metal.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

p97-020  
197k0008

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 6 0 8 9 3

(43) 公開日 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 3 月 5 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08L 59/00  
C08K 5/13  
5/524  
// (C08L 59/00  
61:28 )

識別記号

F I  
C08L 59/00  
C08K 5/13  
5/524

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 2 2 4 9 7 4  
(22) 出願日 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 8 月 2 1 日

(71) 出願人 3 9 0 0 0 6 3 2 3  
ポリプラスチックス株式会社  
大阪府大阪市中央区安土町 2 丁目 3 番 1 3  
号  
(72) 発明者 杉山 訓之  
静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラス  
チックス株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 古谷 馨 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性、特に成形時の金型付着物の発生や成形機内溶融部留時の変色が改善されたポリオキシメチレン組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオキシメチレンを基準として、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01~3 重量%と (b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩 0.01~1 重量%を配合する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオキシメチレンを基準として、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01~3 重量%と (b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステル、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩 0.01~1 重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物。

【請求項 2】 (b) 成分を構成するアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属がマグネシウム、カルシウム及びバリウムから選ばれた 1 種以上である請求項 1 記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項 3】 (b) 成分を構成する多価アルコールのモノ脂肪酸エステルにおける多価アルコールがグリセリン及びソルビタンから選ばれた 1 種以上である請求項 1 又は 2 記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項 4】 (b) 成分を構成する多価アルコールのモノ脂肪酸エステルにおける脂肪酸がラウリン酸、ステアリン酸及びリシノール酸から選ばれた 1 種以上である請求項 1~3 の何れか 1 項記載のポリオキシメチレン組成物。

【請求項 5】 ポリオキシメチレンを基準として、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01~3 重量%と (b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステル、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩 0.01~1 重量%及び(c) メラミン-ホルムアルデヒド重合体 0.01~3 重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱安定性、特に成形時の金型付着物の発生や成形機内溶融滞留時の変色が改善されたポリオキシメチレン組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリオキシメチレンは、ホルムアルデヒド、又はその環状オリゴマーであるトリオキサン、又はトリオキサンと環状エーテル・環状ホルマール等のコモノマーから重合又は共重合され、末端が安定化処理され、且つ酸化防止剤及びその他の熱安定剤が添加されて分解の防止が図られている。ポリオキシメチレンに添加される酸化防止剤としては、立体障害性フェノール化合物又は立体障害性アミン化合物が、その他の熱安定剤としては、ポリアミド、尿素誘導体、アミジン化合物、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物が提案されているが、これらを配合したポリオキシメチレンは、成形の際、成形機のシリンダーの中で熱や酸素の影響を受けて、ホルムアルデヒド臭を発生し易くなり、労働（衛生）環境を悪化させたり、また長時間にわたり成形を行うと金型面内に微粉状物、タール状物（MD）が付着して成形品外観の悪化を招く

等、成形加工上の欠点を有し、これまでに種々の工夫・提案がなされてきているにもかかわらず、必ずしも満足な結果は得られていなかった。特に成形機シリンダー内で長時間滞留された場合、ポリオキシメチレンは黄色への変色傾向を示し、製品が商品価値を失うことがあり、変色傾向が極力抑えられた材料の開発が望まれていた。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、上記の如き問題点を解決すべく、ポリオキシメチレンに含有されるホルムアルデヒドから生成されると考えられるホルモースの変色に関して詳細な検討を行った結果、還元剤としての作用および水酸基等の活性酸素との相互作用を有する亜磷酸エステルの構造が変色の抑制に効果があることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、ポリオキシメチレンを基準として、(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤 0.01~3 重量%と (b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステル、アルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩 0.01~1 重量%を配合してなるポリオキシメチレン組成物である。

## 【0004】

【発明の実施の形態】 以下本発明についての詳細な説明を行う。本発明に用いるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基（ $-\text{CH}_2\text{O}-$ ）を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れにてもよく、又、分子が線状のみならず分岐、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度等に関しても特に制限はない。

【0005】 次に本発明において使用される (a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤としては、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、1,6-ヘキサジオールビス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン、n-オクタデシル-3-（4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール）プロピオネート、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-tert-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（6-tert-ブチル-3-メチルフェノール）、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド）が挙げられる。本発明に

において添加配合される(a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤の量は、ポリオキシメチレンを基準として0.01~3重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が、過少の場合は十分な効果が得られず、又、過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ変色傾向が生じ好ましくない。

【0006】本発明で使用される(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩は、その何れも好適に使用されるが、この(b) 成分を構成する各成分の中でも好ましい物質を例示すると、多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,5-ペンタンジオールなどの二価アルコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの三価アルコール、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール、ショ糖などの多価アルコール、ステレングリコール、フェニルグリセリンエーテルなどのフェニル基、フェノキシ基置換体、及びビスフェノールAなどのビスフェノール類などが挙げられるが、これらの中でもグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール、ショ糖などの三価以上の多価アルコールが好ましく、特にグリセリン及びソルビタンが好適である。また、多価アルコールのモノ脂肪酸エステルを構成する脂肪酸としては、例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ベヘン酸、リシノール酸などが挙げられるが、これらの中ではカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ベヘン酸、リシノール酸などの炭素数8~22の脂肪酸が好ましく、特にラウリン酸、ステアリン酸、リシノール酸が好適である。また、塩を形成させるアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムなどが挙げられるが、これらの中ではマグネシウム、カルシウム及びバリウムが好ましい。該多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩の製造方法については特に制約はないが、例えば多価アルコールのモノ脂肪酸エステルに、亜燐酸を加え、加熱して縮合水を加え、次いで得られた化合物を適当な溶媒に溶解した後、アルカリ土類金属の水酸化物で中和して目的物を得る方法や、多価アルコールのモノ脂肪酸エステルに、亜燐酸を混合し、加熱して縮合させる方法などが挙げられる。このようにして調製される(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐

酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩は、還元剤としての作用および水酸基等の活性酸素との相互作用を有するため、ホルモースの酸化による新たな水酸基の生成及び水酸基と隣接する炭素と結合している水素の脱水による二重結合の生成を阻害することができる。このため、ホルモースの脱水着色物の生成を抑え、組成物の色相を安定化させることができる。本発明において添加配合される(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩の量は、ポリオキシメチレンを基準として0.01~1重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が、過少の場合は変色防止に十分な効果が得られず、又、過大の場合には、その効果が飽和に達し、むしろ射出成形時に、シルバーストリークス(銀条)が生じ好ましくない。

【0007】本発明において使用される(c) メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物は、メラミン1モルに対してホルムアルデヒドの仕込みのモル数が1.0~10.0、好ましくは1.0~3.0で公知の方法で製造される重縮合物であって、水に可溶でも不溶でも良く、その構造として網状化していても良い。又、部分的に炭素数1~4のアルカノールでエーテル化されていても良いし、メラミンの50モル%を他の縮合可能な物質、例えば、ジシアンジアミド、ベンゾグアナミン等で置換されていても良いものである。ただし、好ましくは、製造されたメラミン-ホルムアルデヒド重縮合物が温水に不溶で、その平均重合度が2以上であり、且つメラミン繰り返し単位の平均NHは特に限定されないが3.0以上が好ましい。また、本発明において使用される(c) メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物は、公知の方法で製造することができる。例えばpH8~9に調整されたホルムアルデヒド水溶液にメラミンを添加し、温度を60~90℃に保持して、攪拌しながら溶解、反応させ、反応が進み溶液が白濁してきたら、適当な時間で冷却し縮合反応を停止させ、これを噴霧乾燥等の方法で乾燥し、メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物の粉体を得ることができる。本発明において添加配合される(c) メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物の量は、ポリオキシメチレンを基準として0.01~3重量%、好ましくは0.05~0.5重量%である。この添加量が、過少の場合は、十分な効果が得られず、又、過大の場合には、熱安定性の効果が飽和に達し、むしろ機械的強度の低下傾向が生じ好ましくない。

【0008】又、本発明のポリオキシメチレン組成物には、必須ではないが、更にその目的に応じ、本願の(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜燐酸とのエステルのアルカリ金属塩及び/又はアルカリ土類金属塩以外の有機、無機の金属含有化合物を一種以上併用することもできる。又、本願の(c) メラミン-ホルムアルデヒド重縮合物以外の窒素含有化合物を一種以上併用することもできる。本発明のポリオキシメチレン組成物には、

【 0 0 0 9 】 又、本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物の調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる公知の方法により容易に調製される。例えば、各成分を混合後、一軸または、二軸の押出機により、練り込み押出してペレットを調製する方法、一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法、成形機に各成分の 1 または 2 以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。又、かかる組成物の調製にお

多い（全面に付着物あり）

試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機を用いて、210℃に設定されたシリンダー内で2時間滞留させた後、寸法70×50×3 (mm)の平板を成形し、その成形品の外観を評価した。即ち、成形品の色相(L、a、b)を日本電色工業(株)製Z300Aカラーセンサーで測定し、初期の色相からのずれ( $\Delta E$ )を次の式を用いて計算した。

←-----→  
無し 多い

ポリオキシメチレン共重合体（ポリプラスチック  
（株）製、ジュラコン）に表 1 に示した（a）立体障害性  
フェノール系酸化防止剤、（b）多価アルコールのモノ脂  
肪酸エステルと亜磷酸とのエステルのアルカリ金属塩及  
び／又はアルカリ土類金属塩、（c）メラミン—ホルムア  
ルデヒド重縮合物を表 1 に示した割合で添加混合し、押  
出機にてペレット状の組成物を得て上記評価を行った。  
結果を表 1 に示す。

また、比較のため、表 1 に示すように、(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステルのアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩を添加しない場合、本願で規定する (b) 成分以外の金属含有化合物を添加した場合、本願で規定する (c) 成分以外の窒素含有

10 試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機を用いて下記条件で特定形状の成形品を連続成形（24Hr）し、金型付着物の量を評価した。即ち、連続成形を行った時の金型の汚れを目視観察にて下記5段階で評価した。

20 金型温度：30℃

ここで、 $L_0$ 、 $a_0$ 、 $b_0$  は初期の色相を示し、 $L_1$ 、 $a_1$ 、 $b_1$  は溶融滞留2時間後の色相を示す。

試料ポリオキシメチレン組成物を、射出成形機を用いて、210℃に設定されたシリンダー温度にて、寸法70×50×3 (mm)の平板を成形し、その成形品の外観を評価した。即ち、成形品表面の鋸歯の有無を目視観察にて下記5段階で評価した。

多い（ほぼ全面に銀条あり）

化合物のみを添加した場合等について、上記実施例と同様にしてペレット状の組成物を調製し、上記評価を行った。結果を表1に示す。

【 0 0 1 2 】 又、使用した (a) 立体障害性フェノール系酸化防止剤、(b) 多価アルコールのモノ脂肪酸エステルと亜磷酸とのエステルのアルカリ金属塩及び／又はアルカリ土類金属塩、及びそれ以外の金属含有化合物、(c) メラミン－ホルムアルデヒド重合体、及びそれ以外の空素含有化合物は以下の通りである。

### 1. 立体障害性フェノール系酸化防止剤

a-1; ペンタエリスリトールテトラキス〔3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕

a-2; トリエチレングリコールビス〔3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピ

オネート]

2. 金属含有化合物

b-1; グリセリンモノステアレートの亜磷酸エステル  
のカルシウム塩

b-2; グリセリンモノラウレートの亜磷酸エステル  
のマグネシウム塩

b'-1; グリセリンモノステアレートのホウ酸エス  
テルのカルシウム塩

b'-2; グリセリンモノステアレートの磷酸エス  
テルのカルシウム塩

3. 窒素含有化合物

c-1; メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒドの仕  
込みモル数が 1.2 であって、公知の方法で調製されたメ  
ラミン-ホルムアルデヒド重縮合物

c-2; メラミン 1 モルに対してホルムアルデヒドの仕  
込みモル数が 2.5 であって、公知の方法で調製されたメ  
ラミン-ホルムアルデヒド重縮合物

c'-1; メラミン

c'-2; ナイロン-6

[ 0 0 1 3 ]

10 【表 1】

		実 施 例								比 較 例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
立体障害性フェノール 系酸化防止剤 (重量%)	a-1	a-1	a-2	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1	a-1
	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
金属含有化合物 (重量%)	b-1	b-1	b-1	b-1	b-2	b-1	b-1	b-1	b-1		b-1	b'-1	b'-1	b'-2		
	0.3	0.3	0.3	1.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		5.0	0.3	0.3	0.3		
窒素含有化合物 (重量%)							c-1	c-1	c-2				c-1		c'-1	c'-2
							0.3	1.0	0.3				0.3		0.3	0.3
成形性	金型付着物	B	B	B	B	B	A	A	A	D	C	B	A	B	D	D
	熔融滞留後の 変色度	2.3	2.1	2.0	1.7	2.1	1.8	1.3	1.8	2.0	3.0	5.5	4.4	5.2	2.3	4.9
	成形品の銀条	B	B	B	B	B	A	A	A	C	E	B	B	B	B	B

[ 0 0 1 4 ]

【発明の効果】以上の説明及び実施例にて明らかな如  
く、本発明のポリオキシメチレン組成物は、熱安定性が  
著しく改良され、長時間の連続成形に対しても金型の汚  
れが僅かとなり、しかも添加剤(b)成分がその構造に亜

磷酸エステル構造を有するため、(a)立体障害性フェノ  
ール系酸化防止剤との相乗作用によって、長時間の成形  
機シリンダー内での熔融滞留においても樹脂組成物の変  
色度がほとんどない、操作性が著しく改善された、非常  
に好ましい樹脂組成物を得ることができる。